

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
11. Januar 2001 (11.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/02297 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation: **C01F 7/00**

[DE/DE]: Berliner Strasse 21, D-25541 Brunsbüttel (DE).  
MEYER, Arnold [DE/DE]: Hohe Geest 11, D-25693 St.  
Michaelisdamm (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/02138

(22) Internationales Anmeldedatum:  
5. Juli 2000 (05.07.2000)

(74) Anwalt: SCHUPFNER, Georg, U.; Müller, Schupfner &  
Gauger, Karlstrasse 5, D-21244 Buchholz (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CA, JP, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE).

(30) Angaben zur Priorität:  
199 30 924.8 6. Juli 1999 (06.07.1999) DE

**Veröffentlicht:**

*Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.*

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US*): RWE-DEA AKTIENGESELLSCHAFT FÜR  
MINERALÖL UND CHEMIE [DE/DE]; Überseering  
40, D-22297 Hamburg (DE).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.*

(72) Erfinder: und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): GLÖCKLER, Rainer

(54) Title: METHOD OF PRODUCING ALUMINUM HYDROXIDES BY PRECIPITATING ALUMINUM SALTS IN THE  
PRESENCE OF SEED CRYSTALS

(57) Abstract: The invention relates to a method of producing aluminum hydroxides by precipitating aluminum salts in the presence  
of seed crystals of a defined size.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Aluminiumhydroxiden durch Fällung von  
Aluminiumsalzen in Gegenwart von Kristallen einer bestimmten Grösse.

WO 01/02297 A2



## Verfahren zur Herstellung von Tonerdehydraten durch Fällung von Aluminiumsalzen in Gegenwart von Kristallisationskeimen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Tonerdehydraten durch Fällung von Aluminiumsalzen in Gegenwart von Kristallisationskeimen bestimmter Größe.

Verfahren zur Herstellung von böhmischen Tonerden bzw. Alpha-Aluminiumoxidmonohydraten durch Neutralisation basischer Aluminatlösungen mit z.B. Schwefelsäure oder sauren Aluminiumsalzlösungen sind bekannt. Hierbei erfolgt die Fällung der Tonerdehydrate in der Regel bei einem pH-Wert zwischen 4,5 und 7. Es finden sich in der Literatur aber auch Verfahren, bei denen die Fällung der Tonerdehydrate bei einem pH von 7 bis 10 durchgeführt wird.

Auch der Einsatz von Kristallisationskeimen bei der Fällung der Tonerden ist bekannt. Nach dem in der DE 21 25 625-C2 beschriebenen Verfahren wird eine Natriumaluminatlösung mit Salpetersäure in einem ersten Kessel versetzt, in einem zweiten Kessel zur Fällung gebracht, wobei aus diesem ein Teilstrom entnommen und in den ersten Kessel geleitet wird. Nach dem in der DE 21 25 625-C2 beschriebenen Verfahren sind Porenvolumina von bis zu  $0,33 \text{ cm}^3/\text{g}$  erhältlich.

Die US 4,154,812 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Tonerdehydraten, in dem 5 Phasen durchlaufen werden:

1. Bildung von Kristallisationskeimen aus wässriger Aluminiumsalzlösung durch Zugabe von Aluminiumsulfat in Wasser und Einstellung eines pH's von 2 bis 5.
2. Fällung der böhmischen Tonerde durch Einstellung eines pH-Wertes zwischen 7 und 8 durch gleichzeitige Zugabe basischer Aluminat- und saurer Aluminiumsalzlösungen.
3. Einstellung eines pH-Wertes zwischen 9,5 und 10,5 durch Zugabe einer entsprechenden Menge an Aluminatlösung.
4. Nachrühren der Tonerde-Aufschlämmung.
5. Filtration der Aufschlämmung und Waschen des Filterkuchens.

Charakteristisch für das Verfahren sind die Einstellung bestimmter pH-Werte und Temperaturen (54 bis 82 °C) während bestimmter Phasen der Reaktion.

Die nach diesem Verfahren erhältlichen böhmischen Tonerden zeigen nach einer Aktivierung (400°C für 30 Minuten) ein Porenvolumen (0 – 60 nm) kleiner oder gleich 0,82 ml/g. Als Hauptverunreinigungen weisen diese Produkte 0,02 Gew.%  
5 Na<sub>2</sub>O und 0,2 Gew.% Sulfat, bezogen auf 72,5 Gew.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, auf. Die US 4,154,812 beschreibt, daß die Porosität der durch Fällung gebildeten böhmischen Tonerden von dem pH-Wert, der Konzentration und der Temperatur beeinflusst wird. Bei dem sich einstellenden pH-Wert von 2 bis 5, bzw. 3 bis 4, bildet sich durch partielle Hydrolyse des sauren Aluminiumsalzes bei hoher Verdünnung und einer Temperatur  
10 von 140 bis 170 °F böhmische Tonerde in Form von Kristallen. Diese Kristalle wirken als Keime bei der anschließenden Fällung. Auf diese Weise erhält man böhmische Tonerden, die Porenvolumina von 0,8 bis 0,9 ml/g aufweisen.

Ein Verfahren zur Herstellung von  $\gamma$ -Alumina mit hohen Porenvolumina beschreibt  
15 die US 4,248,852. Nach dieser werden Aluminiumsalze und Aluminate so umgesetzt, daß mehrere Reaktionsphasen mit jeweils unterschiedlichen pH – Werten (pH – Swing) durchlaufen werden müssen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, durch Neutralisation basischer Aluminatlösungen Tonerdehydrate mit Kristallitgrößen von 3 bis 5 nm und mit Porenvolumina  
20 von größer 1,0 ml/g, bevorzugt größer 1,25 ml/g, besonders bevorzugt größer 1,6 ml/g, herzustellen. Weiterhin ist es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das es erlaubt, Produkte mit gezielt einstellbarer Porenradienverteilung, Porengröße und spezifischer Oberfläche zu erzeugen. Weiterhin sollte das  
25 erfindungsgemäße Verfahren einfach durchzuführen sein und nicht die aus dem Stand der Technik bekannte aufwendige Abfolge von unterschiedlichen Verfahrensschritten beinhalten.

Überraschend hat sich gezeigt, daß durch Zusatz anorganischer oder organischer  
30 Teilchen, deren mittlere Partikelgrößen im Nanometer-Bereich liegen, in der Vorlage der Fällung die Präzipitation derart beeinflusst wird, daß die ausgefällten böhmischen Tonerdehydrate ein Porenvolumen von 1,0 bis 2,5 insbesondere von 1,0 bis 1,6 ml/g und einen mittleren Porenradius von 6 bis 12 nm aufweisen. Dies ist um so bemerkenswerter, als die als Kristallisationskeime eingesetzten anorganischen Teilchen  
35 selbst nur ein Porenvolumen im Bereich von 0,5 ml/g aufweisen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Fällung aus wäßrigen Lösungen eines sauren Aluminiumsalzes und einer basischen Aluminatlösung in eine wäßrige Vorlage, enthaltend

- Tonerdehydrate und/oder Tonerde, welche in wäßrigen Medien mittlere Teilchendurchmesser von 12 bis 250 nm, bevorzugt 20 bis 150 nm und besonders bevorzugt 20 bis 100 nm aufweisen oder
- in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.% bezogen auf die ausgefällten Tonerdehydrate und berechnet als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  organische Polymere bzw. Oligomere, welche in wäßrigen Medien Latices ausbilden, welche Teilchengröße von 12 bis 250 nm und besonders bevorzugt von 20 bis 150 nm oder 50 bis 100 nm aufweisen oder
- beliebige Mischungen oben beschriebener Latices und Tonerde-/ Tonerdehydratpartikel.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sind Tonerdehydrate mit einem sehr hohen Porenvolumen (Bestimmung nach DIN 66134) und einem mittleren Porenradius von 6 bis 12 nm (Bestimmung nach DIN 66134) bei einer Kristallitgröße, ermittelt durch Röntgenbeugung am 120-Reflex, von 3 bis 5 nm zugänglich.

Das Verfahren wird vorzugsweise so durchgeführt, daß

- die Kristallisationskeime in einer wäßrigen sauren Lösung vorgelegt werden und
- eine oder mehrere basische Aluminiumsalze, wie z.B. Alkali- oder Erdalkalialuminate und eine oder mehrere saure Aluminiumsalze (eingeschlossen sind Aluminiumoxysalze), wie z.B. Aluminiumsulfat, Aluminiumnitrat, Aluminiumchlorid, Aluminiumformiat oder Aluminiumoxychlorid oder Aluminiumoxynitrat, vorzugsweise im wesentlichen gemeinsam hinzugefügt werden oder
- die basische Aluminiumverbindung durch Zugabe einer wäßrigen Säure bzw. die saure Aluminiumverbindung durch Zugabe einer wäßrigen Base gefällt wird.

Die Kristallisationskeime aus Tonerdehydraten und/oder Tonerde, welche in wäßrigen Medien mittlere Teilchendurchmesser von 12 bis 250 nm, bevorzugt 20 bis 150 nm und besonders bevorzugt 50 bis 100 nm aufweisen, bestehen in der Regel ihrerseits aus Agglomerate von Kristalliten, die vorzugsweise relativ hohe Kristallitgrößen von größer 4 nm, vorzugsweise zwischen 4 und 40 nm, aufweisen.

Die Fällung erfolgt vorzugsweise aus wäßrigen Dispersionen von Tonerdepartikeln

insgesamt auszufällende  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Die Fällung kann aber auch aus wäßrigen Dispersionen oben beschriebener organischer Verbindungen, welche Latices im Fällungsmedium ausbilden, erfolgen.

5 Eine Latex im Sinne der Erfindung ist eine kolloidale Dispersion von organischen Polymeren bzw. Oligomeren in einem wäßrigen Medium. Als geeignet zur Ausbildung von Latices haben sich Polymeren bzw. Oligomeren, die als Grundgerüst eine Kohlenstoffkette von mehr als 20, vorzugsweise mehr als 100 Kohlenstoffatome aufweisen und weiterhin bevorzugt aus Monomerenbausteinen enthaltend mindestens eine Doppelbindung, vorzugsweise eine vinylische oder acrylische Doppelbindung, hergestellt sind. Genannt seien beispielsweise folgende Polymere / Oligomere: Polystyrol, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und Polyvinylacetat, sowie deren Copolymere und deren Mischungen. Geeignete Zusammensetzungen sind z.B. unter dem Markennamen Dilexo von der Firma Neste Chemicals GmbH erhältlich.

15 Nach dieser Ausführungsform werden die organischen Verbindungen zu 0,1 bis 5 Gew.%, bevorzugt zu 0,5 bis 2 Gew.% und besonders bevorzugt zu 1 bis 1,5 Gew.%, bezogen auf das insgesamt auszufällende Tonerdehydrat (bestimmt als  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) eingesetzt.

20 Die Fällung erfolgt in eine wäßrige Vorlage, die aus einer Dispersion anorganischer oder organischer Teilchen, bzw. einer Mischung aus einem sauren Aluminiumsalz und einer Dispersion anorganischer oder organischer Teilchen besteht. Die Fällung erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von 20 bis 98° C, besonders bevorzugt bei 60 bis 80°C. Der wesentliche Teil der Tonerdehydrate wird bei einem pH-Wert von 5 bis 9, besonders bevorzugt 6 bis 8 gefällt.

25 Die erfindungsgemäß hergestellten Tonerdehydrate zeigen einen deutlich geringeren Gehalt an anionischen (z.B. Sulfat) und kationischen Verunreinigungen (z.B. Natrium) auf als nach herkömmlichen Verfahren hergestellte.

30 Als Kristallisationskeime können Gibbsit, Nordstrandit amorphe Tonerden, Bayerit und Diaspor eingesetzt werden, bevorzugt sind böhmische und/oder pseudoböhmische Tonerden.

35 Die erfindungsgemäß einsetzbaren Kristallisationskeime sind z.B. nach dem Verfahren der DE 38 23 895-C1 zugänglich. Nach diesem Verfahren können böhmische Tonerden mit einem mittleren Porenradius von 3 bis 100 nm durch hydrothermale

Alterung einer durch Hydrolyse von Aluminiumalkoxiden erhaltenen Tonerdeaufschlammung hergestellt werden. Durch die hydrothermale Alterung wachsen die Kristallitgrößen in den jeweiligen Raumrichtungen auf bis zu 40 nm an. Das Porenvolumen dieser böhmischen Tonerden liegt im Bereich 0,6 bis 0,8 ml/g. Besser geeignet zur Herstellung der erfindungsgemäß einsetzbaren Kristallisationskeime ist jedoch ein Verfahren gemäß der DE 43 37 643-C1. Werden nach diesem Verfahren, hergestellte Kristallisationskeime eingesetzt, werden Fällungsprodukte mit höheren Porenvolumina erreicht. Die Offenbarung der DE 43 37 643-C1 wird hiermit ausdrücklich zum Inhalt dieser Anmeldung gemacht.

Die organischen Verbindungen wirken nicht wie Ausbrennstoffe, die für die Herstellung von Keramiken bekannt sind. Die erfindungsgemäß eingesetzten organischen Verbindungen werden gegenüber diesen Anwendungen in geringen Mengen zugesetzt, während die Ausbrennstoffe überwiegend in Mengen von größer 10 Gew.-% zugesetzt werden. Im Gegensatz zur Vorlage anorganischer Teilchen weisen die Tonerdehydrate nach dieser Ausführungsform einen höheren Gehalt an anionischen Verunreinigungen auf.

Nach diesem Verfahren erhältliche Tonerdehydrate sind vorzugsweise böhmische oder pseudoböhmische Tonerden.

#### Experimentelles:

Die Ermittlung der Kristallitgrößen der erfindungsgemäßen böhmischen Tonerden erfolgte am 120 Reflex über die allgemeine Scherrer-Formel:

$$\text{Kristallitgröße} = (K \times \text{Lambda} \times 57,3) / (\text{Beta} \times \cos \text{Theta})$$

K (Formfaktor): 0,992; Lambda (Wellenlänge der Röntgenstrahlung): 0,154 nm; Beta (korrigierte apparative Linienverbreiterung): reflexabhängig ; Theta : reflexabhängig

Die Messungen wurden an einem XRD-Gerät der Firma Philips Typ X'pert durchgeführt. Meßparameter: Start-Winkel [2 $\theta$ ]: 5-010° End-Winkel [2 $\theta$ ]: 79-990° Start d-

2 $\theta$  [°] 5-010° Wellenlänge [Å] 0,154

Die Ermittlung der Porengrößenverteilung, des Gesamtporenvolumens sowie der spezifischen Oberfläche erfolgte durch Stickstoffadsorption entsprechend DIN 66134 mit einem Gerät der Fa. Quantachrome. Die Ermittlung der Verunreinigungen erfolgte durch Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (AES-ICP, Fa. SPECTRO).

#### Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

31,6 kg Wasser wurden in einem Rührkessel mit 350 l Inhalt, ausgestattet mit Rührsystem, Heizmantel und pH-Meßeinrichtung, auf 70°C aufgeheizt. Es wurde eine Aluminiumsulfatlösung zugesetzt (6,2 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), bis sich ein pH-Wert von 3,5 einstellte. Unter diesen Bedingungen wurde 5 Minuten gerührt (62 U/min). Danach wurde durch gleichzeitige Zugabe der Aluminiumsulfatlösung (21,6 l/h) und einer Natriumaluminatlösung (21,1 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 16,8 l/h) unter Rühren ein pH-Wert von 7,3 eingestellt. Die gefällte böhmische Tonerde wurde abfiltriert, mit vollentsalztem Wasser gewaschen (50 g Wasser/g Tonerde) und mittels eines Sprühtrockners getrocknet (Luftaustrittstemperatur 120°C).

Das gemäß Vergleichsbeispiel erhaltene Produkt zeigt nach einer Aktivierung von 3h bei 550°C die in Tabelle 1 angegebene Porengrößenverteilung, ein Gesamtporenvolumen (0 bis 100 nm) von 0,89 ml/g und eine spezifische Oberfläche von 280  $\text{m}^2/\text{g}$ . Dabei lag der mittlere Porenradius bei 5,8 nm. Die Kristallitgröße, ermittelt am 120-Reflex, betrug 4 nm. Die Ermittlung der Verunreinigungen erfolgte durch Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (AES-ICP, Fa. SPECTRO). Dabei wurde bei einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 72,5 % ein Na-Gehalt von 132 ppm und ein Sulfat-Gehalt von 0,12 % erhalten.

#### Beispiel 2

Zur Herstellung eines Tonerdesoles wurden zu 98,77 kg Wasser 1,23 kg 65 %-ige Salpetersäure und anschließend 1,43 kg PURAL SB-1 (CONDEA) eingerührt. Die mittlere Größe der Tonerdepartikel im Sol beträgt 65 nm.

Zur Fällung der böhmischen Tonerde wird das Tonerdesol auf 70°C aufgeheizt. Anschließend wurde der pH-Wert durch Zugabe von Natriumaluminatlösung (21,1 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 16,8 l/h) angehoben und durch gleichzeitige Zugabe von Aluminiumsulfat-



lösung (6,2 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 21,6 l/h) auf 7,3 eingestellt. Die gefällte böhmische Tonerde wurde abfiltriert, mit vollentsalztem Wasser gewaschen (50 g Wasser/g Tonerde) und mittels eines Sprühtrockners getrocknet (Luftaustrittstemperatur 120°C).

Die Ermittlung der Porengrößenverteilung, des Gesamtporenvolumens, der spezifischen Oberfläche und der Verunreinigungen erfolgte nach der unter Experimentelles beschriebenen Methode. Das gemäß Beispiel 2 erhaltene Produkt zeigt nach einer Aktivierung von 3h bei 550°C die in Tabelle 2 angegebene Porengrößenverteilung, ein Gesamtporenvolumen (0 bis 100 nm) von 1,55 ml/g und eine spezifische Oberfläche von 274  $\text{m}^2/\text{g}$ . Dabei lag der mittlere Porenradius bei 12 nm. Die Kristallitgröße, ermittelt am 120-Reflex, betrug 4 nm, der Na-Gehalt 58 ppm und der Sulfat-Gehalt 504 ppm.

### Beispiel 3

Zur Herstellung eines Tonerdesoles wurden zu 80 kg Wasser 20 kg Eisessig und anschließend 1,43 kg DISPERAL® Sol P3 (CONDEA) eingerührt. Die mittlere Größe der Tonerdepartikel im Sol betrug 22 nm.

Zur Fällung der böhmischen Tonerde wurde das Tonerdesol auf 70 °C aufgeheizt. Anschließend wurde der pH-Wert durch Zugabe von Natriumaluminatlösung (21,1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 16,8 l/h) angehoben und durch gleichzeitige Zugabe von Aluminiumsulfatlösung (6,2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 21,6 l/h) auf 7,3 eingestellt. Die gefällte böhmische Tonerde wurde abfiltriert, mit vollentsalztem Wasser gewaschen (50 g Wasser/g Tonerde) und mittels eines Sprühtrockners getrocknet (Luftaustrittstemperatur 120°C).

Die Ermittlung der Porengrößenverteilung, des Gesamtporenvolumens, der spezifischen Oberfläche und der Verunreinigungen erfolgte nach der unter Experimentelles beschriebenen Methode. Das gemäß Beispiel 3 erhaltene Produkt zeigte nach einer Aktivierung von 3h bei 550°C ein Gesamtporenvolumen (0-100 nm) von 1,46 ml/g und eine spezifische Oberfläche von 277  $\text{m}^2/\text{g}$ . Dabei lag der mittlere Porenradius bei 10 nm. Die Kristallitgröße, ermittelt am 120-Reflex, beträgt 4 nm. Der Na-Gehalt beträgt 53 ppm und der Sulfat-Gehalt 539 ppm.

## Beispiel 4

Zur Herstellung eines Tonerdesoles werden zu 99 kg Wasser 1,0 kg Ameisensäure und anschließend 1,43 kg CATAPAL A (CONDEA Vista) eingerührt. Die mittlere  
5 Größe der Tonerdepartikel im Sol betrug 90 nm.

Zur Fällung der böhmischen Tonerde wird das Tonerdesol auf 70°C aufgeheizt. Anschließend wurde der pH-Wert durch Zugabe von Natriumaluminatlösung (21,1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 16,8 l/h) angehoben und durch gleichzeitige Zugabe von Aluminiumsulfatlösung (6,2 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 21,6 l/h) auf 7,3 eingestellt. Die gefällte böhmische Tonerde  
10 wird abfiltriert, mit vollentsalztem Wasser gewaschen (50 g Wasser/g Tonerde) und mittels eines Sprühtrockners getrocknet (Luftaustrittstemperatur 120°C).

Die Ermittlung der Porengrößenverteilung, des Gesamtporenvolumens, der spezifischen Oberfläche und der Verunreinigungen erfolgte nach der unter Experimentelles beschriebenen Methode. Das nach Beispiel 4 erhaltene Produkt zeigte nach einer Aktivierung von 3h bei 550°C ein Gesamtporenvolumen (0 bis 100 nm) von 1,25 ml/g und eine spezifische Oberfläche von 277 m<sup>2</sup>/g. Dabei liegt der mittlere Porenradius bei 11 nm. Die Kristallitgröße, ermittelt am 120-Reflex, betrug 4 nm, der Na-Gehalt 126 ppm und der Sulfat-Gehalt 464 ppm.  
20

## Beispiel 5

Zur Herstellung eines Tonerdesoles wurden zu 98,77 kg Wasser 1,23 kg 65 %-ige Salpetersäure und anschließend 1,43 kg PURAL 200 (CONDEA) eingerührt. Die mittlere Größe der Tonerdepartikel im Sol beträgt 240 nm.  
25

Zur Fällung der böhmischen Tonerde wird das Tonerdesol auf 70°C aufgeheizt. Anschließend wird der pH-Wert durch Zugabe von Natriumaluminatlösung (21,1 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 16,8 l/h) angehoben und durch gleichzeitige Zugabe von Aluminiumsulfatlösung (6,2 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 21,6 l/h) auf 7,3 eingestellt. Die gefällte böhmische Tonerde wird abfiltriert, mit vollentsalztem Wasser gewaschen (50 g Wasser/g Tonerde) und mittels eines Sprühtrockners getrocknet (Luftaustrittstemperatur 120°C).  
30

Die Ermittlung der Porengrößenverteilung, des Gesamtporenvolumens, der spezifischen Oberfläche und der Verunreinigungen erfolgte nach der unter Experimentelles beschriebenen Methode. Das gemäß Beispiel 5 erhaltene Produkt zeigt nach einer  
35

Aktivierung von 3h bei 550°C ein Gesamtporenvolumen (0-100 nm) von 0,98 ml/g und eine spezifische Oberfläche von 279 m<sup>2</sup>/g. Dabei lag der mittlere Porenradius bei 7 nm. Die Kristallitgröße, ermittelt am 120-Reflex, betrug 4 nm, der Na-Gehalt 42 ppm und der Sulfat-Gehalt 0,1 %.

Die Poreneigenschaften der gemäß den Beispielen 2 bis 5 erhaltenen Tonerde, in Abhängigkeit von der mittleren Partikelgröße im vorgelegten Sol sind in Tabelle 1 zusammengefaßt:

Tabelle 1

Mittl. Partikelgröße	Porenvolumen	Mittl. Porenradius im Sol(0-100 nm)
22 nm	1,46 ml/g	10 nm
65 nm	1,55 ml/g	12 nm
90 nm	1,25 ml/g	11 nm
240 nm	0,98 ml/g	7 nm

Man erkennt, daß im Bereich eines Soles mit einer Partikelgröße von 65 nm in der wäßrigen Vorlage ein maximales Porenvolumen und ein maximaler mittlerer Porenradius erreicht werden kann.

#### Beispiel 6

2,2 kg einer aus Acrylsäure und Methacrylsäure bestehenden Polymerdispersion (DILEXO MM 16, NESTE Chemicals GmbH, Düsseldorf) wurden in 90 kg Wasser eingerührt. Die mittlere Partikelgröße in der Dispersion betrug 39 nm.

Zur Vorbereitung der Fällung wurde die Polymerdispersion durch tropfenweise Zugabe von Aluminiumsulfat-Lösung auf pH 3,5 eingestellt und auf 70°C aufgeheizt. Zur Fällung der böhmischen Tonerde wurde der pH-Wert durch Zugabe von Natriumaluminatlösung (21,1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 16,8 l/h) angehoben und durch gleichzeitige Zugabe von Aluminiumsulfatlösung (6,2 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 21,6 l/h) auf 7,3 eingestellt. Die gefällte böhmische Tonerde wurde abfiltriert, mit vollentsalztem Wasser gewaschen (50 g Wasser/g Tonerde) und mittels eines Sprühtrockners getrocknet. Die

Die Ermittlung der Porengrößenverteilung, des Gesamtporenvolumens, der spezifischen Oberfläche und der Verunreinigungen erfolgte nach der unter Experimentelles beschriebenen Methode. Das gemäß Beispiel 6 erhaltene Produkt zeigte nach einer Aktivierung von 3h bei 550°C ein Gesamtporenvolumen (0-100 nm) von 1,20 ml/g und eine spezifische Oberfläche von 325 m<sup>2</sup>/g. Dabei liegt der mittlere Porenradius bei 7 nm. Die Kristallitgröße, ermittelt am 120-Reflex, betrug 4 nm, der Na-Gehalt 94 ppm und der Sulfat-Gehalt 1,0 %.

#### Beispiel 7

2,2 kg einer aus Acrylsäure und Methacrylsäure bestehenden Polymerdispersion (DILEXO MM 16, NESTE Chemicals GmbH, Düsseldorf) werden in 90 kg Wasser eingerührt. Die mittlere Partikelgröße in der Dispersion betrug 51 nm.

Zur Vorbereitung der Fällung wurde die Polymerdispersion durch tropfenweise Zugabe von Natriumaluminat-Lösung auf pH 11,5 eingestellt und auf 70°C aufgeheizt. Zur Fällung der böhmischen Tonerde wurde der pH-Wert durch Zugabe von Aluminiumsulfatlösung (6,2 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 21,6 l/h) abgesenkt und durch gleichzeitige Zugabe von Natriumaluminatlösung (21,1 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 16,8 l/h) auf 7,3 eingestellt. Die gefällte böhmische Tonerde wurde abfiltriert, mit vollentsalztem Wasser gewaschen (50 g Wasser/g Tonerde) und mittels eines Sprühtrockners getrocknet (Luftaustrittstemperatur 120°C).

Die Ermittlung der Porengrößenverteilung, des Gesamtporenvolumens, der spezifischen Oberfläche und der Verunreinigungen erfolgte nach der unter Experimentelles beschriebenen Methode.

Das gemäß Beispiel 7 erhaltene Produkt zeigte nach einer Aktivierung von 3h bei 550°C ein Gesamtporenvolumen (0 bis 100 nm) von 1,20 ml/g und eine spezifische Oberfläche von 299 m<sup>2</sup>/g. Dabei lag der mittlere Porenradius bei 7 nm. Die Kristallitgröße, ermittelt am 120-Reflex, betrug 3 nm, der Na-Gehalt betrug 72 ppm und der Sulfat-Gehalt 1,0 %.

Die in den Beispielen 1 bis 7 hergestellten Tonerdehydrate weisen die in der Tabelle 2 ausgewiesenen Porenradienverteilung, Porenvolumen und Porenoberfläche auf.

Tabelle 2

Beispiel 1		Beispiel 2		Beispiel 3	
Radius	Poren-Vol.	Radius	Poren-Vol.	Radius	Poren-Vol.
Å	[cc/g]	Å	[cc/g]	Å	[cc/g]
11,53	0,00E+00	11,48	0,00E+00	11,6	0,00E+00
13,32	0,00E+00	13,25	0,00E+00	13,26	0,00E+00
14,09	0,00E+00	14,08	0,00E+00	14,02	0,00E+00
14,9	0,00E+00	14,77	0,00E+00	14,83	0,00E+00
15,72	0,00E+00	15,62	0,00E+00	15,68	0,00E+00
16,48	0,00E+00	16,52	0,00E+00	16,59	0,00E+00
17,45	0,00E+00	17,48	0,00E+00	17,55	0,00E+00
18,43	0,00E+00	18,46	0,00E+00	18,55	0,00E+00
19,45	0,00E+00	19,46	0,00E+00	19,52	0,00E+00
20,78	1,34E-03	20,74	0,00E+00	20,77	0,00E+00
22,22	4,86E-03	22,14	0,00E+00	22,09	0,00E+00
23,65	1,12E-02	23,68	0,00E+00	23,43	0,00E+00
25,2	2,43E-02	25,35	2,64E-04	25,16	0,00E+00
27,11	5,96E-02	27,03	1,71E-03	27,15	0,00E+00
29,3	1,30E-01	29,06	6,25E-03	29,27	3,95E-03
31,67	2,59E-01	31,45	1,18E-02	31,49	1,63E-02
34,34	4,18E-01	34,21	3,19E-02	34,07	5,28E-02
36,46	4,79E-01	36,3	3,97E-02	36,27	8,50E-02
37,78	5,25E-01	37,43	5,34E-02	37,66	1,17E-01
38,9	5,70E-01	38,94	7,13E-02	38,98	1,63E-01
40,32	6,11E-01	40,51	9,29E-02	40,55	2,27E-01
42,08	6,44E-01	42,04	1,21E-01	42,3	3,06E-01
43,85	6,69E-01	43,91	1,62E-01	43,92	3,62E-01
45,83	6,94E-01	45,89	2,02E-01	45,74	4,15E-01
47,8	7,09E-01	47,93	2,45E-01	47,95	4,87E-01
49,89	7,29E-01	50,24	3,06E-01	50,15	5,43E-01
52,56	7,52E-01	52,73	3,64E-01	52,48	6,07E-01
54,97	7,60E-01	55,27	4,19E-01	55,15	6,61E-01
57,35	7,76E-01	58,24	4,88E-01	58,31	7,25E-01
60,87	7,89E-01	61,61	5,42E-01	61,46	7,81E-01
64,24	7,97E-01	65,19	5,97E-01	65,02	8,42E-01
68,48	8,10E-01	69,45	6,70E-01	69,05	8,84E-01
73,65	8,17E-01	74,02	7,20E-01	73,86	9,35E-01
78,69	8,24E-01	79,49	7,77E-01	79,4	9,78E-01
84,41	8,30E-01	85,94	8,40E-01	85,09	1,02E+00
90,71	8,36E-01	92,9	8,95E-01	92,49	1,08E+00
98,16	8,42E-01	101,74	9,58E-01	101,15	1,12E+00
108,02	8,47E-01	112,74	1,02E+00	112,23	1,17E+00
120,49	8,52E-01	126,63	1,08E+00	125,42	1,20E+00
135,88	8,57E-01	143,35	1,14E+00	142,44	1,23E+00
155,57	8,62E-01	164,42	1,20E+00	163,89	1,26E+00
182,4	8,67E-01	195,37	1,26E+00	190,43	1,30E+00
223	8,72E-01	241,94	1,32E+00	231,5	1,33E+00
294,58	8,77E-01	323,12	1,39E+00	297,27	1,37E+00

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Beispiel 4		Beispiel 5	
Radius	Poren-Vol.	Radius	Poren-Vol.
Å	[cc/g]	Å	[cc/g]
11,42	0,00E+00	11,53	0,00E+00
13,1	2,03E-04	13,21	0,00E+00
13,84	4,84E-04	13,96	0,00E+00
14,62	8,55E-04	14,76	0,00E+00
15,45	8,55E-04	15,61	0,00E+00
16,34	1,43E-03	16,53	0,00E+00
17,29	1,99E-03	17,5	0,00E+00
18,31	2,76E-03	18,54	0,00E+00
19,42	3,66E-03	19,62	0,00E+00
20,62	4,66E-03	20,67	0,00E+00
21,95	5,28E-03	22,07	8,42E-04
23,43	7,13E-03	23,6	2,46E-03
25,05	9,32E-03	25,06	7,19E-03
26,81	1,20E-02	26,81	1,43E-02
28,6	1,44E-02	29,04	3,27E-02
31,07	2,13E-02	31,52	6,26E-02
33,73	2,74E-02	34,19	1,30E-01
35,5	3,11E-02	36,38	1,72E-01
36,86	3,62E-02	37,74	2,19E-01
38,27	4,16E-02	39,01	2,76E-01
39,8	4,70E-02	40,42	3,50E-01
41,38	5,40E-02	42,18	4,31E-01
42,86	6,07E-02	43,99	5,02E-01
45,02	7,54E-02	45,86	5,77E-01
47,43	8,54E-02	47,73	6,20E-01
49,24	9,49E-02	49,82	6,82E-01
51,54	1,15E-01	52,22	7,22E-01
54,56	1,35E-01	54,67	7,53E-01
57,72	1,60E-01	57,77	7,84E-01
60,69	1,83E-01	60,98	8,03E-01
64,47	2,22E-01	64,49	8,22E-01
68,87	2,59E-01	67,94	8,32E-01
73,48	3,17E-01	72,52	8,48E-01
78,91	3,69E-01	78,39	8,57E-01
85,69	4,43E-01	84,04	8,66E-01
93,44	5,16E-01	90,57	8,74E-01
102,31	6,05E-01	98,5	8,81E-01
112,48	6,82E-01	108,29	8,88E-01
125,17	7,70E-01	120,35	8,96E-01
141,76	8,55E-01	135,46	9,03E-01
161,22	9,36E-01	154,42	9,09E-01
190,61	1,03E+00	177,26	9,16E-01
232,53	1,09E+00	226,1	9,28E-01
294,97	1,15E+00	301,37	9,36E-01
440,19	1,20E+00	453,46	9,51E-01
767,58	1,23E+00	857,48	9,68E-01
1530,56	1,25E+00	1497,5	9,76E-01

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Beispiel 6		Beispiel 7	
Radius Å	Poren-Vol.I [cc/g]	Radius Å	Poren-Vol. [cc/g]
11,64	0,00E+00	11,51	0,00E+00
13,34	0,00E+00	13,23	0,00E+00
14,11	0,00E+00	13,89	0,00E+00
14,95	0,00E+00	14,72	0,00E+00
15,81	0,00E+00	15,65	0,00E+00
16,7	0,00E+00	16,41	0,00E+00
17,6	0,00E+00	17,26	0,00E+00
18,61	0,00E+00	18,45	0,00E+00
19,71	5,42E-04	19,57	0,00E+00
20,96	2,71E-03	20,67	7,98E-05
22,33	8,35E-03	22,05	1,66E-03
23,72	1,95E-02	23,48	4,57E-03
25,38	4,11E-02	25,13	1,34E-02
27,22	7,72E-02	27,09	2,72E-02
29,29	1,37E-01	29,12	4,50E-02
31,68	2,49E-01	31,53	7,46E-02
34,38	4,03E-01	34,18	1,18E-01
36,44	4,65E-01	36,1	1,47E-01
37,77	5,25E-01	37,59	1,90E-01
39,13	5,73E-01	39,18	2,48E-01
40,59	6,18E-01	40,51	2,95E-01
42,22	6,52E-01	42,1	3,82E-01
43,92	6,85E-01	44,09	4,59E-01
45,83	7,13E-01	45,93	5,49E-01
47,88	7,37E-01	47,92	6,28E-01
50,2	7,61E-01	50,08	6,98E-01
52,61	7,82E-01	52,46	7,58E-01
55,02	8,02E-01	55,2	8,13E-01
57,99	8,25E-01	58,04	8,60E-01
61,48	8,45E-01	61	8,91E-01
64,97	8,65E-01	64,59	9,22E-01
69,06	8,91E-01	69,06	9,46E-01
74,04	9,18E-01	73,47	9,64E-01
79,61	9,49E-01	78,2	9,80E-01
85,86	9,79E-01	84,07	9,96E-01
93,22	1,02E+00	92,31	1,02E+00
102,36	1,05E+00	102,41	1,03E+00
113,32	1,07E+00	111,74	1,04E+00
125,91	1,09E+00	123,75	1,06E+00
141,67	1,11E+00	137,64	1,06E+00
164,7	1,12E+00	161,76	1,08E+00
193,16	1,14E+00	190,92	1,09E+00
238,94	1,15E+00	230,14	1,10E+00
307,19	1,17E+00	299,70	1,11E+00

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Tonerdehydraten durch Fällung von basischen und/oder sauren Aluminiumsalzen, dadurch gekennzeichnet, daß die Fällung aus einem wäßrigen Medium erfolgt, welches als Kristallisationskeime enthält:

(a) Tonerdehydrate und/oder Tonerden, wobei die Kristallisationskeime (a) in dem Medium einen mittleren Durchmesser von 12 bis 250 nm aufweisen, und/oder

(b) in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.%, bezogen auf die ausgefällten Tonerdehydrate und berechnet als  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , organische Polymere / Oligomere, welche in dem Medium Latices ausbilden, wobei die Kristallisationskeime (b) in dem Medium einen mittleren Durchmesser von 12 bis 250 nm aufweisen.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kristallisationskeime einen mittleren Durchmesser von 20 bis 150 nm, vorzugsweise 50 bis 100 nm, aufweisen.

3. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Fällung Kristallisationskeime in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.%, bezogen auf die ausgefällten Tonerdehydrate und berechnet als  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , eingesetzt werden.

4. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß

- die Kristallisationskeime in einer wäßrigen sauren Lösung vorgelegt werden und
- eine oder mehrere basische Aluminiumsalze und eine oder mehrere saure Aluminiumsalze gemeinsam hinzugefügt werden.

5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß als organische Polymere Polyacrylsäuren, Polymethacrylsäure, Polyacrylate, Polystyrole, Polyvinylacetate, Polyvinylversalate sowie deren Mischungen oder Copolymere eingesetzt werden.

6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß als basische Aluminiumsalze Alkali-, Erdalkalialuminate oder Aluminiumhydroxysalze eingesetzt werden.



7. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als saure Aluminiumsalze Aluminiumsulfat, Aluminiumnitrat, Aluminiumchlorid oder Aluminiumformiat eingesetzt werden.

5 8. Boehmitische Tonerde und /oder pseudoboehmitische Tonerde mit einem Porenvolumen von 1,0 bis 1,6 ml/g und einem mittleren Porenradius von 6 bis 12 nm bei einer Kristallitgröße, ermittelt am 120-Reflex, von 3 bis 5 nm hergestellt gemäß einem Verfahren der vorherigen Ansprüche.

10

15

20



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
11. Januar 2001 (11.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/02297 A3**(51) Internationale Patentklassifikation: C01F 7/34.  
7/14, 7/02[DE/DE]: Berliner Straße 21, D-25541 Brunsbüttel (DE).  
MEYER, Arnold [DE/DE]; Hohe Geest 11, D-25693 St.  
Michaelisdamm (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/02138

(74) Anwalt: SCHUPFNER, Georg, U.; Müller, Schupfner &  
Ganger, Karlstraße 5 D-21244 Buchholz (DE).(22) Internationales Anmeldedatum:  
5. Juli 2000 (05.07.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (national): CA, JP, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 30 924.3 6. Juli 1999 (06.07.1999) DEVeröffentlicht:  
— Mit internationalem Recherchenbericht.(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): RWE-DEA AKTIENGESELLSCHAFT FÜR  
MINERALÖL UND CHEMIE [DE/DE]; Übersering  
40, D-22297 Hamburg (DE).(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen  
Recherchenberichts: 29. März 2001(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GLÖCKLER, RainerZur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der andere:  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen

WO 01 02297 A3

(54) Title: METHOD OF PRODUCING ALUMINUM HYDROXIDES BY PRECIPITATING ALUMINUM SALTS IN THE  
PRESENCE OF SEED CRYSTALS(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TONERDEHYDRATEN DURCH FÄLLUNG VON ALUMINI-  
UMSALZEN IN GEGENWART VON KRISTALLISATIONSKEI MEN(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Tonerdehydraten durch Fällung von Alu-  
miniumsalzen in Gegenwart von Kristallisationskeimen bestimmter Größe.



11-11-11

WO 01/02297

PCT/DE00/02138

## Verfahren zur Herstellung von Tonerdehydraten durch Fällung von Aluminiumsalzen in Gegenwart von Kristallisationskeimen

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Tonerdehydraten durch Fällung von Aluminiumsalzen in Gegenwart von Kristallisationskeimen bestimmter Größe.

10 Verfahren zur Herstellung von böhmischen Tonerden bzw. Alpha-Aluminiumoxidmonohydraten durch Neutralisation basischer Aluminatlösungen mit z.B. Schwefelsäure oder sauren Aluminiumsalzlösungen sind bekannt. Hierbei erfolgt die Fällung der Tonerdehydrate in der Regel bei einem pH-Wert zwischen 4,5 und 7. Es finden sich in der Literatur aber auch Verfahren, bei denen die Fällung der Tonerdehydrate bei einem pH von 7 bis 10 durchgeführt wird.

15 Auch der Einsatz von Kristallisationskeimen bei der Fällung der Tonerden ist bekannt. Nach dem in der DE 21 25 625-C2 beschriebenen Verfahren wird eine Natriumaluminatlösung mit Salpetersäure in einem ersten Kessel versetzt, in einem zweiten Kessel zur Fällung gebracht, wobei aus diesem ein Teilstrom entnommen und in den ersten Kessel geleitet wird. Nach dem in der DE 21 25 625-C2 beschriebenen Verfahren sind Porenvolumina von bis zu 0,33 cm<sup>3</sup>/g erhältlich.

20

Die US 4,154,812 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Tonerdehydraten, in dem 5 Phasen durchlaufen werden:

- 25 1. Bildung von Kristallisationskeimen aus wässriger Aluminiumsalzlösung durch Zugabe von Aluminiumsulfat in Wasser und Einstellung eines pH's von 2 bis 5,
2. Fällung der böhmischen Tonerde durch Einstellung eines pH-Wertes zwischen 7 und 8 durch gleichzeitige Zugabe basischer Aluminat- und saurer Aluminiumsalzlösungen.
- 30 3. Einstellung eines pH-Wertes zwischen 9,5 und 10,5 durch Zugabe einer entsprechenden Menge an Aluminatlösung.
4. Nachrühren der Tonerde-Aufschlammung.
5. Filtration der Aufschlammung und Waschen des Filterkuchens.

Kennzeichnend für das Verfahren nach der US 4,154,812 ist das Einhalten definier-



14

WO 01/02297

PCT/DE00/02138

2

Die nach diesem Verfahren erhältlichen böhmischen Tonerden zeigen nach einer Aktivierung (400°C für 30 Minuten) ein Porenvolumen (0 – 60 nm) kleiner oder gleich 0,82 ml/g. Als Hauptverunreinigungen weisen diese Produkte 0,02 Gew.% Na<sub>2</sub>O und 0,2 Gew.% Sulfat, bezogen auf 72,5 Gew.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, auf. Die US 4,154,812 beschreibt, daß die Porosität der durch Fällung gebildeten böhmischen Tonerden von dem pH-Wert, der Konzentration und der Temperatur beeinflusst wird. Bei dem sich einstellenden pH-Wert von 2 bis 5, bzw. 3 bis 4, bildet sich durch partielle Hydrolyse des sauren Aluminiumsalzes bei hoher Verdünnung und einer Temperatur von 140 bis 170 °F böhmische Tonerde in Form von Kristallen. Diese Kristalle wirken als Keime bei der anschließenden Fällung. Auf diese Weise erhält man böhmische Tonerden, die Porenvolumina von 0,8 bis 0,9 ml/g aufweisen.

Ein Verfahren zur Herstellung von  $\gamma$ -Alumina mit hohen Porenvolumina beschreibt die US 4,248,852. Nach dieser werden Aluminiumsalze und Aluminate so umgesetzt, daß mehrere Reaktionsphasen mit jeweils unterschiedlichen pH – Werten (pH – Swing) durchlaufen werden müssen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, durch Neutralisation basischer Aluminatlösungen Tonerdehydrate mit Kristallitgrößen von 3 bis 5 nm und mit Porenvolumina von größer 1,0 ml/g, bevorzugt größer 1,25 ml/g, besonders bevorzugt größer 1,6 ml/g, herzustellen. Weiterhin ist es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das es erlaubt, Produkte mit gezielt einstellbarer Porenradienverteilung, Porengröße und spezifischer Oberfläche zu erzeugen. Weiterhin sollte das erfindungsgemäße Verfahren einfach durchzuführen sein und nicht die aus dem Stand der Technik bekannte aufwendige Abfolge von unterschiedlichen Verfahrensschritten beinhalten.

Überraschend hat sich gezeigt, daß durch Zusatz anorganischer oder organischer Teilchen, deren mittlere Partikelgrößen im Nanometer-Bereich liegen, in der Vorlage der Fällung die Präzipitation derart beeinflusst wird, daß die ausgefällten böhmischen Tonerdehydrate ein Porenvolumen von 1,0 bis 2,5 insbesondere von 1,0 bis 1,6 ml/g und einen mittleren Porenradius von 6 bis 12 nm aufweisen. Dies ist um so bemerkenswerter, als die als Kristallisationskeime eingesetzten anorganischen Teilchen selbst nur ein Porenvolumen im Bereich von 0,5 ml/g aufweisen.





WO 01/02297

3

PCT/DE00/02138

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Fällung aus wäßrigen Lösungen eines sauren Aluminiumsalzes und einer basischen Aluminatlösung in eine wäßrige Vorlage, enthaltend

- 5 - Tonerdehydrate und/oder Tonerde, welche in wäßrigen Medien mittlere Teilchendurchmesser von 12 bis 250 nm, bevorzugt 20 bis 150 nm und besonders bevorzugt 20 bis 100 nm aufweisen oder
- in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.% bezogen auf die ausgefallten Tonerdehydrate und berechnet als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  organische Polymere bzw. Oligomere, welche in wäßrigen Medien Latices ausbilden, welche Teilchengröße von 12 bis 250 nm und  
10 besonders bevorzugt von 20 bis 150 nm oder 50 bis 100 nm aufweisen oder
- beliebige Mischungen oben beschriebener Latices und Tonerde-/ Tonerdehydratpartikel.

15 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sind Tonerdehydrate mit einem sehr hohen Porenvolumen (Bestimmung nach DIN 66134) und einem mittleren Porenradius von 6 bis 12 nm (Bestimmung nach DIN 66134) bei einer Kristallitgröße, ermittelt durch Röntgenbeugung am 120-Reflex, von 3 bis 5 nm zugänglich.

Das Verfahren wird vorzugsweise so durchgeführt, daß

- 20 - die Kristallisationskeime in einer wäßrigen sauren Lösung vorgelegt werden und
- eine oder mehrere basische Aluminiumsalze, wie z.B. Alkali- oder Erdalkalialuminate und eine oder mehrere saure Aluminiumsalze (eingeschlossen sind Aluminiumoxysalze), wie z.B. Aluminiumsulfat, Aluminiumnitrat, Aluminiumchlorid, Aluminiumformiat oder Aluminiumoxychlorid oder Aluminiumoxynitrat,  
25 vorzugsweise im wesentlichen gemeinsam hinzugefügt werden oder
- die basische Aluminiumverbindung durch Zugabe einer wäßrigen Säure bzw. die saure Aluminiumverbindung durch Zugabe einer wäßrigen Base gefällt wird.

30 Die Kristallisationskeime aus Tonerdehydraten und/oder Tonerde, welche in wäßrigen Medien mittlere Teilchendurchmesser von 12 bis 250 nm, bevorzugt 20 bis 150 nm und besonders bevorzugt 50 bis 100 nm aufweisen, bestehen in der Regel ihrerseits aus Agglomerate von Kristalliten, die vorzugsweise relativ hohe Kristallitgrößen von größer 4 nm, vorzugsweise zwischen 4 und 40 nm, aufweisen.

35 Die Fällung erfolgt vorzugsweise aus wäßrigen Dispersionen von Tonerdepartikeln unter Zusatz von 0,1 bis 5 Gew.% der anorganischer Kristallisationskeimen, bevorzugt 0,5 bis 2 Gew.% und besonders bevorzugt 1 bis 1,5 Gew.%, bezogen auf das



WO 01/02297

4

PCT/DE00/02138

Die Fällung kann aber auch aus wäßrigen Dispersionen oben beschriebener organischer Verbindungen, welche Latices im Fällungsmedium ausbilden, erfolgen.

5 Eine Latex im Sinne der Erfindung ist eine kolloidale Dispersion von organischen Polymeren bzw. Oligomeren in einem wäßrigen Medium. Als geeignet zur Ausbildung von Latices haben sich Polymeren bzw. Oligomeren, die als Grundgerüst eine Kohlenstoffkette von mehr als 20, vorzugsweise mehr als 100 Kohlenstoffatome aufweisen und weiterhin bevorzugt aus Monomerenbausteinen enthaltend mindestens eine Doppelbindung, vorzugsweise eine vinylische oder acrylische Doppelbindung, hergestellt sind. Genannt seien beispielsweise folgende Polymere / Oligomere: Polystyrol, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und Polyvinylacetat, sowie deren Copolymere und deren Mischungen. Geeignete Zusammensetzungen sind z.B. unter dem Markennamen Dilexo von der Firma Neste Chemicals GmbH erhältlich.

10 15 Nach dieser Ausführungsform werden die organischen Verbindungen zu 0,1 bis 5 Gew.%, bevorzugt zu 0,5 bis 2 Gew.% und besonders bevorzugt zu 1 bis 1,5 Gew.%, bezogen auf das insgesamt auszufällende Tonerdehydrat (bestimmt als  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) eingesetzt.

20 Die Fällung erfolgt in eine wäßrige Vorlage, die aus einer Dispersion anorganischer oder organischer Teilchen, bzw. einer Mischung aus einem sauren Aluminiumsalz und einer Dispersion anorganischer oder organischer Teilchen besteht. Die Fällung erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von 20 bis 98° C, besonders bevorzugt bei 60 bis 80°C. Der wesentliche Teil der Tonerdehydrate wird bei einem pH-Wert von 5 bis 9, besonders bevorzugt 6 bis 8 gefällt.

25 30 Die erfindungsgemäß hergestellten Tonerdehydrate zeigen einen deutlich geringeren Gehalt an anionischen (z.B. Sulfat) und kationischen Verunreinigungen (z.B. Natrium) auf als nach herkömmlichen Verfahren hergestellte.

Als Kristallisationskeime können Gibbsit, Nordstrandit amorphe Tonerden, Bayerit und Diaspor eingesetzt werden, bevorzugt sind böhmische und/oder pseudoböhmische Tonerden.

35 Die erfindungsgemäß einsetzbaren Kristallisationskeime sind z.B. nach dem Verfahren der DE 38 23 895-C1 zugänglich. Nach diesem Verfahren können böhmische



WO 01/02297

PCT/DE00/02138

5

Alterung einer durch Hydrolyse von Aluminiumalkoxiden erhaltenen Tonerdeaufschlammung hergestellt werden. Durch die hydrothermale Alterung wachsen die Kristallitgrößen in den jeweiligen Raumrichtungen auf bis zu 40 nm an. Das Porenvolumen dieser böhmischen Tonerden liegt im Bereich 0,6 bis 0,8 ml/g. Besser geeignet zur Herstellung der erfindungsgemäß einsetzbaren Kristallisationskeime ist jedoch ein Verfahren gemäß der DE 43 37 643-C1. Werden nach diesem Verfahren, hergestellte Kristallisationskeime eingesetzt, werden Fällungsprodukte mit höheren Porenvolumina erreicht. Die Offenbarung der DE 43 37 643-C1 wird hiermit ausdrücklich zum Inhalt dieser Anmeldung gemacht.

10

Die organischen Verbindungen wirken nicht wie Ausbrennstoffe, die für die Herstellung von Keramiken bekannt sind. Die erfindungsgemäß eingesetzten organischen Verbindungen werden gegenüber diesen Anwendungen in geringen Mengen zugesetzt, während die Ausbrennstoffe überwiegend in Mengen von größer 10 Gew.-% zugesetzt werden. Im Gegensatz zur Vorlage anorganischer Teilchen weisen die Tonerdehydrate nach dieser Ausführungsform einen höheren Gehalt an anionischen Verunreinigungen auf.

15

Nach diesem Verfahren erhältliche Tonerdehydrate sind vorzugsweise böhmische oder pseudoböhmische Tonerden.

20

#### Experimentelles:

Die Ermittlung der Kristallitgrößen der erfindungsgemäßen böhmischen Tonerden erfolgte am 120 Reflex über die allgemeine Scherrer-Formel:

25

$$\text{Kristallitgröße} = (K \times \text{Lambda} \times 57,3) / (\text{Beta} \times \cos \text{Theta})$$

30

K (Formfaktor): 0,992; Lambda (Wellenlänge der Röntgenstrahlung): 0,154 nm; Beta (korrigierte apparative Linienverbreiterung): reflexabhängig; Theta: reflexabhängig

35

Die Messungen wurden an einem XRD-Gerät der Firma Philips Typ X'pert durchgeführt. Meßparameter: Start-Winkel [ $^{\circ}2\theta$ ]: 5,010; End-Winkel [ $^{\circ}2\theta$ ]: 19,990; Start d-Wert [ $\text{\AA}$ ]: 17,62435; End d-Wert [ $\text{\AA}$ ]: 1,19850; Anoden Material: Cu;  $\alpha 1$  Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]: 1,54060;  $\alpha 2$  Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]: 1,54439



WO 01/02297

6

PCT/DE00/02138

Die Ermittlung der Porengrößenverteilung, des Gesamtporenvolumens sowie der spezifischen Oberfläche erfolgte durch Stickstoffadsorption entsprechend DIN 66134 mit einem Gerät der Fa. Quantachrome. Die Ermittlung der Verunreinigungen erfolgte durch Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma

5 (AES-ICP, Fa. SPECTRO).

#### Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

31,6 kg Wasser wurden in einem Rührkessel mit 350 l Inhalt, ausgestattet mit Rührsystem, Heizmantel und pH-Meßeinrichtung, auf 70°C aufgeheizt. Es wurde eine

10 Aluminiumsulfatlösung zugesetzt (6,2 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), bis sich ein pH-Wert von 3,5 einstellte. Unter diesen Bedingungen wurde 5 Minuten gerührt (62 U/min). Danach wurde durch gleichzeitige Zugabe der Aluminiumsulfatlösung (21,6 l/h) und einer

15 Natriumaluminatlösung (21,1 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 16,8 l/h) unter Rühren ein pH-Wert von 7,3 eingestellt. Die gefällte böhmische Tonerde wurde abfiltriert, mit vollentsalztem Wasser gewaschen (50 g Wasser/g Tonerde) und mittels eines Sprühtrockners getrocknet (Luftaustrittstemperatur 120°C).

Das gemäß Vergleichsbeispiel erhaltene Produkt zeigt nach einer Aktivierung von 3h bei 550°C die in Tabelle 1 angegebene Porengrößenverteilung, ein Gesamtporenvolumen (0 bis 100 nm) von 0,89 ml/g und eine spezifische Oberfläche von 280  $\text{m}^2/\text{g}$ . Dabei lag der mittlere Porenradius bei 5,8 nm. Die Kristallitgröße, ermittelt am 120-Reflex, betrug 4 nm. Die Ermittlung der Verunreinigungen erfolgte durch

20 Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (AES-ICP, Fa. SPECTRO). Dabei wurde bei einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 72,5 % ein Na-Gehalt von 132 ppm und ein Sulfat-Gehalt von 0,12 % erhalten.

25

#### Beispiel 2

30

Zur Herstellung eines Tonerdesoles wurden zu 98,77 kg Wasser 1,23 kg 65 %-ige Salpetersäure und anschließend 1,43 kg PURAL SB-1 (CONDEA) eingerührt. Die mittlere Größe der Tonerdepartikel im Sol beträgt 65 nm.

35

Zur Fällung der böhmischen Tonerde wird das Tonerdesol auf 70°C aufgeheizt. Anschließend wurde der pH-Wert durch Zugabe von Natriumaluminatlösung (21,1





WO 01/02297

PCT/DE00/02138

7

lösung (6,2 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 21,6 l/h) auf 7,3 eingestellt. Die gefällte böhmische Tonerde wurde abfiltriert, mit vollentsalztem Wasser gewaschen (50 g Wasser/g Tonerde) und mittels eines Sprühtrockners getrocknet (Luftaustrittstemperatur 120°C).

- 5 Die Ermittlung der Porengrößenverteilung, des Gesamtporenvolumens, der spezifischen Oberfläche und der Verunreinigungen erfolgte nach der unter Experimentelles beschriebenen Methode. Das gemäß Beispiel 2 erhaltene Produkt zeigt nach einer Aktivierung von 3h bei 550°C die in Tabelle 2 angegebene Porengrößenverteilung, ein Gesamtporenvolumen (0 bis 100 nm) von 1,55 ml/g und eine spezifische Oberfläche von 274  $\text{m}^2/\text{g}$ . Dabei lag der mittlere Porenradius bei 12 nm. Die Kristallitgröße, ermittelt am 120-Reflex, betrug 4 nm, der Na-Gehalt 58 ppm und der Sulfat-Gehalt 504 ppm.
- 10

15 **Beispiel 3**

Zur Herstellung eines Tonerdesoles wurden zu 80 kg Wasser 20 kg Eisessig und anschließend 1,43 kg DISPERAL ® Sol P3 (CONDEA) eingebracht. Die mittlere Größe der Tonerdepartikel im Sol betrug 22 nm.

- 20 Zur Fällung der böhmischen Tonerde wurde das Tonerdesol auf 70 °C aufgeheizt. Anschließend wurde der pH-Wert durch Zugabe von Natriumaluminatlösung (21,1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 16,8 l/h) angehoben und durch gleichzeitige Zugabe von Aluminiumsulfatlösung (6,2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 21,6 l/h) auf 7,3 eingestellt. Die gefällte böhmische Tonerde wurde abfiltriert, mit vollentsalztem Wasser gewaschen (50 g Wasser/g Tonerde) und mittels eines Sprühtrockners getrocknet (Luftaustrittstemperatur 120°C).
- 25

- 30 Die Ermittlung der Porengrößenverteilung, des Gesamtporenvolumens, der spezifischen Oberfläche und der Verunreinigungen erfolgte nach der unter Experimentelles beschriebenen Methode. Das gemäß Beispiel 3 erhaltene Produkt zeigte nach einer Aktivierung von 3h bei 550°C ein Gesamtporenvolumen (0-100 nm) von 1,46 ml/g und eine spezifische Oberfläche von 277  $\text{m}^2/\text{g}$ . Dabei lag der mittlere Porenradius bei 10 nm. Die Kristallitgröße, ermittelt am 120-Reflex, beträgt 4 nm. Der Na-Gehalt beträgt 53 ppm und der Sulfat-Gehalt 539 ppm.

35



WO 01/02297

8

PCT/DE00/02138

## Beispiel 4

5 Zur Herstellung eines Tonerdesoles werden zu 99 kg Wasser 1,0 kg Ameisensäure und anschließend 1,43 kg CATAPAL A (CONDEA Vista) eingebracht. Die mittlere Größe der Tonerdepartikel im Sol betrug 90 nm.

10 Zur Fällung der böhmischen Tonerde wird das Tonerdesol auf 70°C aufgeheizt. Anschließend wurde der pH-Wert durch Zugabe von Natriumaluminatlösung (21,1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 16,8 l/h) angehoben und durch gleichzeitige Zugabe von Aluminiumsulfatlösung (6,2 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 21,6 l/h) auf 7,3 eingestellt. Die gefällte böhmische Tonerde wird abfiltriert, mit vollentsalztem Wasser gewaschen (50 g Wasser/g Tonerde) und mittels eines Sprühtrockners getrocknet (Luftaustrittstemperatur 120°C).

15 Die Ermittlung der Porengrößenverteilung, des Gesamtporenvolumens, der spezifischen Oberfläche und der Verunreinigungen erfolgte nach der unter Experimentelles beschriebenen Methode. Das nach Beispiel 4 erhaltene Produkt zeigte nach einer Aktivierung von 3h bei 550°C ein Gesamtporenvolumen (0 bis 100 nm) von 1,25 ml/g und eine spezifische Oberfläche von 277 m<sup>2</sup>/g. Dabei liegt der mittlere Porenradius bei 11 nm. Die Kristallitgröße, ermittelt am 120-Reflex, betrug 4 nm, der Na-Gehalt 126 ppm und der Sulfat-Gehalt 464 ppm.

20

## Beispiel 5

25 Zur Herstellung eines Tonerdesoles wurden zu 98,77 kg Wasser 1,23 kg 65 %-ige Salpetersäure und anschließend 1,43 kg PURAL 200 (CONDEA) eingebracht. Die mittlere Größe der Tonerdepartikel im Sol beträgt 240 nm.

30 Zur Fällung der böhmischen Tonerde wird das Tonerdesol auf 70°C aufgeheizt. Anschließend wird der pH-Wert durch Zugabe von Natriumaluminatlösung (21,1 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 16,8 l/h) angehoben und durch gleichzeitige Zugabe von Aluminiumsulfatlösung (6,2 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 21,6 l/h) auf 7,3 eingestellt. Die gefällte böhmische Tonerde wird abfiltriert, mit vollentsalztem Wasser gewaschen (50 g Wasser/g Tonerde) und mittels eines Sprühtrockners getrocknet (Luftaustrittstemperatur 120°C).

35 Die Ermittlung der Porengrößenverteilung, des Gesamtporenvolumens, der spezifischen Oberfläche und der Verunreinigungen erfolgte nach der unter Experimentelles



WO 01/02297

PCT/DE00/02138

9

Aktivierung von 3h bei 550°C ein Gesamtporenvolumen (0-100 nm) von 0,98 ml/g und eine spezifische Oberfläche von 279 m<sup>2</sup>/g. Dabei lag der mittlere Porenradius bei 7 nm. Die Kristallitgröße, ermittelt am 120-Reflex, betrug 4 nm, der Na-Gehalt 42 ppm und der Sulfat-Gehalt 0,1 %.

5

Die Poreneigenschaften der gemäß den Beispielen 2 bis 5 erhaltenen Tonerde, in Abhängigkeit von der mittleren Partikelgröße im vorgelegten Sol sind in Tabelle 1 zusammengefaßt:

10

Tabelle 1

	Mittl. Partikelgröße	Porenvolumen	Mittl. Porenradius im Sol(0-100 nm)
	22 nm	1,46 ml/g	10 nm
15	65 nm	1,55 ml/g	12 nm
	90 nm	1,25 ml/g	11 nm
	240 nm	0,98 ml/g	7 nm

20

Man erkennt, daß im Bereich eines Soles mit einer Partikelgröße von 65 nm in der wäßrigen Vorlage ein maximales Porenvolumen und ein maximaler mittlerer Porenradius erreicht werden kann.

#### Beispiel 6

25

2,2 kg einer aus Acrylsäure und Methacrylsäure bestehenden Polymerdispersion (DILEXO MM 16, NESTE Chemicals GmbH, Düsseldorf) wurden in 90 kg Wasser eingeringt. Die mittlere Partikelgröße in der Dispersion betrug 39 nm.

30

Zur Vorbereitung der Fällung wurde die Polymerdispersion durch tropfenweise Zugabe von Aluminiumsulfat-Lösung auf pH 3,5 eingestellt und auf 70°C aufgeheizt. Zur Fällung der böhmischen Tonerde wurde der pH-Wert durch Zugabe von Natriumaluminatlösung (21,1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 16,8 l/h) angehoben und durch gleichzeitige Zugabe von Aluminiumsulfatlösung (6,2 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 21,6 l/h) auf 7,3 eingestellt. Die gefällte böhmische Tonerde wurde abfiltriert, mit vollentsalztem Wasser gewaschen (50 g Wasser/g Tonerde) und mittels eines Sprühtrockners getrocknet (Luftaustrittstemperatur 120°C).

35



WO 01/02297

10

PCT/DE00/02138

Die Ermittlung der Porengrößenverteilung, des Gesamtporenvolumens, der spezifischen Oberfläche und der Verunreinigungen erfolgte nach der unter Experimentelles beschriebenen Methode. Das gemäß Beispiel 6 erhaltene Produkt zeigte nach einer Aktivierung von 3h bei 550°C ein Gesamtporenvolumen (0-100 nm) von 1,20 ml/g und eine spezifische Oberfläche von 325 m<sup>2</sup>/g. Dabei liegt der mittlere Porenradius bei 7 nm. Die Kristallitgröße, ermittelt am 120-Reflex, betrug 4 nm, der Na-Gehalt 94 ppm und der Sulfat-Gehalt 1,0 %.

#### Beispiel 7

10

2,2 kg einer aus Acrylsäure und Methacrylsäure bestehenden Polymerdispersion (DILEXO MM 16, NESTE Chemicals GmbH, Düsseldorf) werden in 90 kg Wasser eingedrührt. Die mittlere Partikelgröße in der Dispersion betrug 51 nm.

15

Zur Vorbereitung der Fällung wurde die Polymerdispersion durch tropfenweise Zugabe von Natriumaluminat-Lösung auf pH 11,5 eingestellt und auf 70°C aufgeheizt. Zur Fällung der böhmischen Tonerde wurde der pH-Wert durch Zugabe von Aluminiumsulfatlösung (6,2 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 21,6 l/h) abgesenkt und durch gleichzeitige Zugabe von Natriumaluminatlösung (21,1 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 16,8 l/h) auf 7,3 eingestellt. Die gefällte böhmische Tonerde wurde abfiltriert, mit vollentsalztem Wasser gewaschen (50 g Wasser/g Tonerde) und mittels eines Sprühtrockners getrocknet (Luftaustrittstemperatur 120°C).

20

Die Ermittlung der Porengrößenverteilung, des Gesamtporenvolumens, der spezifischen Oberfläche und der Verunreinigungen erfolgte nach der unter Experimentelles beschriebenen Methode.

25

Das gemäß Beispiel 7 erhaltene Produkt zeigte nach einer Aktivierung von 3h bei 550°C ein Gesamtporenvolumen (0 bis 100 nm) von 1,20 ml/g und eine spezifische Oberfläche von 299 m<sup>2</sup>/g. Dabei lag der mittlere Porenradius bei 7 nm. Die Kristallitgröße, ermittelt am 120-Reflex, betrug 3 nm, der Na-Gehalt betrug 72 ppm und der Sulfat-Gehalt 1,0 %.

30

Die in den Beispielen 1 bis 7 hergestellten Tonerdehydrate weisen die in der Tabelle 2 ausgewiesenen Porenradienverteilung, Porenvolumen und Porenoberfläche auf.

35





WO 01/02297

11

PCT/DE00/02138

Tabelle 2

## Beispiel 1

Radius A	Poren-Vol. [cc/g]
11,53	0,00E+00
13,32	0,00E+00
14,09	0,00E+00
14,9	0,00E+00
15,72	0,00E+00
16,43	0,00E+00
17,45	0,00E+00
18,43	0,00E+00
19,45	0,00E+00
20,73	1,34E-03
22,22	4,86E-03
23,65	1,12E-02
25,2	2,43E-02
27,11	5,96E-02
29,3	1,30E-01
31,67	2,59E-01
34,34	4,18E-01
36,43	4,79E-01
37,73	5,25E-01
38,9	5,70E-01
40,32	6,11E-01
42,03	6,44E-01
43,85	6,69E-01
45,83	6,94E-01
47,9	7,09E-01
49,89	7,29E-01
52,56	7,52E-01
54,97	7,60E-01
57,35	7,76E-01
60,87	7,89E-01
64,24	7,97E-01
68,48	8,10E-01
73,65	8,17E-01
78,69	8,24E-01
84,41	8,30E-01
90,71	8,36E-01
98,16	8,42E-01
108,02	8,47E-01
120,49	8,52E-01
135,88	8,57E-01
155,57	8,62E-01
182,4	8,67E-01
223	8,72E-01
294,58	8,77E-01
420,95	8,83E-01
651,25	8,88E-01
1173,15	8,92E-01

## Beispiel 2

Radius A	Poren-Vol. [cc/g]
11,48	0,00E+00
13,25	0,00E+00
14,08	0,00E+00
14,77	0,00E+00
15,62	0,00E+00
16,52	0,00E+00
17,48	0,00E+00
18,46	0,00E+00
19,46	0,00E+00
20,74	0,00E+00
22,14	0,00E+00
23,68	0,00E+00
25,35	2,64E-04
27,03	1,71E-03
29,06	6,25E-03
31,45	1,18E-02
34,21	3,19E-02
36,3	3,97E-02
37,43	5,34E-02
38,94	7,13E-02
40,51	9,29E-02
42,04	1,21E-01
43,91	1,62E-01
45,89	2,02E-01
47,93	2,45E-01
50,24	3,06E-01
52,73	3,64E-01
55,27	4,19E-01
58,24	4,88E-01
61,61	5,42E-01
65,19	5,97E-01
69,45	6,70E-01
74,02	7,20E-01
79,49	7,77E-01
85,94	8,40E-01
92,9	8,95E-01
101,74	9,58E-01
112,74	1,02E+00
126,63	1,08E+00
143,35	1,14E+00
164,42	1,20E+00
195,37	1,26E+00
241,94	1,32E+00
323,12	1,39E+00
454,54	1,44E+00
809,41	1,52E+00
1429,05	1,55E+00

## Beispiel 3

Radius A	Poren-Vol. [cc/g]
11,6	0,00E+00
13,26	0,00E+00
14,02	0,00E+00
14,83	0,00E+00
15,68	0,00E+00
16,59	0,00E+00
17,55	0,00E+00
18,55	0,00E+00
19,52	0,00E+00
20,77	0,00E+00
22,09	0,00E+00
23,43	0,00E+00
25,16	0,00E+00
27,15	0,00E+00
29,27	3,95E-03
31,49	1,63E-02
34,07	5,28E-02
36,27	8,50E-02
37,65	1,17E-01
38,93	1,63E-01
40,55	2,27E-01
42,3	3,06E-01
43,92	3,62E-01
45,74	4,15E-01
47,95	4,87E-01
50,15	5,43E-01
52,43	6,07E-01
55,15	6,61E-01
58,31	7,25E-01
61,46	7,81E-01
65,02	8,42E-01
69,05	8,84E-01
73,86	9,35E-01
79,4	9,78E-01
85,09	1,02E+00
92,49	1,08E+00
101,15	1,12E+00
112,23	1,17E+00
125,42	1,20E+00
142,44	1,23E+00
163,89	1,26E+00
190,43	1,30E+00
231,5	1,33E+00
297,27	1,37E+00
432,76	1,42E+00
701,87	1,46E+00
1007,59	1,46E+00



WO 01/02297

12

PCT/DE00/02138

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Beispiel 4		Beispiel 5	
Radius	Poren-Vol.	Radius	Poren-Vol.
A	[cc/g]	A	[cc/g]
11,42	0,00E+00	11,53	0,00E+00
13,1	2,03E-04	13,21	0,00E+00
13,84	4,84E-04	13,96	0,00E+00
14,62	8,55E-04	14,76	0,00E+00
15,45	8,55E-04	15,61	0,00E+00
16,34	1,43E-03	16,53	0,00E+00
17,29	1,99E-03	17,5	0,00E+00
18,31	2,76E-03	18,54	0,00E+00
19,42	3,66E-03	19,62	0,00E+00
20,62	4,66E-03	20,67	0,00E+00
21,95	5,28E-03	22,07	8,42E-04
23,43	7,13E-03	23,6	2,46E-03
25,05	9,32E-03	25,06	7,19E-03
26,81	1,20E-02	26,81	1,43E-02
28,6	1,44E-02	29,04	3,27E-02
31,07	2,13E-02	31,52	6,26E-02
33,73	2,74E-02	34,19	1,30E-01
35,5	3,11E-02	36,38	1,72E-01
36,86	3,62E-02	37,74	2,19E-01
38,27	4,16E-02	38,01	2,76E-01
39,8	4,70E-02	40,42	3,50E-01
41,38	5,40E-02	42,18	4,31E-01
42,86	6,07E-02	43,99	5,02E-01
45,02	7,54E-02	45,86	5,77E-01
47,43	8,54E-02	47,73	6,20E-01
49,24	9,49E-02	49,82	6,82E-01
51,54	1,15E-01	52,22	7,22E-01
54,56	1,35E-01	54,67	7,53E-01
57,72	1,60E-01	57,77	7,84E-01
60,69	1,83E-01	60,98	8,03E-01
64,47	2,22E-01	64,49	8,22E-01
68,87	2,59E-01	67,94	8,32E-01
73,48	3,17E-01	72,52	8,48E-01
78,91	3,69E-01	78,39	8,57E-01
85,69	4,43E-01	84,04	8,66E-01
93,44	5,16E-01	90,57	8,74E-01
102,31	6,05E-01	98,5	8,81E-01
112,48	6,82E-01	108,29	8,88E-01
125,17	7,70E-01	120,35	8,96E-01
141,76	8,55E-01	135,46	9,03E-01
161,22	9,36E-01	154,42	9,09E-01
180,61	1,03E+00	177,26	9,16E-01
232,53	1,09E+00	226,1	9,28E-01
294,97	1,15E+00	301,37	9,36E-01
440,19	1,20E+00	453,46	9,51E-01
767,58	1,23E+00	857,48	9,68E-01
1530,58	1,25E+00	1497,5	9,76E-01



WO 01/02297

PCT/DE00/02138

13

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Beispiel 6		Beispiel 7	
Radius	Poros-Vol.	Radius	Poros-Vol.
A	[cc/g]	A	[cc/g]
11,64	0,00E+00	11,51	0,00E+00
13,34	0,00E+00	13,23	0,00E+00
14,11	0,00E+00	13,69	0,00E+00
14,95	0,00E+00	14,72	0,00E+00
15,81	0,00E+00	15,65	0,00E+00
16,7	0,00E+00	16,41	0,00E+00
17,6	0,00E+00	17,26	0,00E+00
18,61	0,00E+00	18,45	0,00E+00
19,71	5,42E-04	19,57	0,00E+00
20,96	2,71E-03	20,67	7,98E-05
22,33	8,35E-03	22,05	1,66E-03
23,72	1,95E-02	23,48	4,57E-03
25,38	4,11E-02	25,13	1,34E-02
27,22	7,72E-02	27,09	2,72E-02
29,29	1,37E-01	29,12	4,50E-02
31,68	2,49E-01	31,53	7,46E-02
34,38	4,03E-01	34,18	1,18E-01
36,44	4,65E-01	36,1	1,47E-01
37,77	5,25E-01	37,59	1,90E-01
39,13	5,73E-01	39,18	2,48E-01
40,59	6,18E-01	40,51	2,95E-01
42,22	6,52E-01	42,1	3,82E-01
43,92	6,85E-01	44,03	4,59E-01
45,83	7,13E-01	45,93	5,49E-01
47,88	7,37E-01	47,92	6,28E-01
50,2	7,61E-01	50,03	6,98E-01
52,61	7,82E-01	52,45	7,58E-01
55,02	8,02E-01	55,2	8,13E-01
57,99	8,25E-01	58,04	8,60E-01
61,48	8,45E-01	61	8,91E-01
64,97	8,65E-01	64,59	9,22E-01
69,06	8,91E-01	68,06	9,46E-01
74,04	9,18E-01	73,47	9,64E-01
79,61	9,49E-01	78,2	9,80E-01
85,86	9,79E-01	84,07	9,96E-01
93,22	1,02E+00	92,31	1,02E+00
102,36	1,05E+00	102,41	1,03E+00
113,32	1,07E+00	111,74	1,04E+00
125,91	1,09E+00	123,75	1,06E+00
141,67	1,11E+00	137,64	1,06E+00
164,7	1,12E+00	161,76	1,08E+00
193,16	1,14E+00	190,92	1,09E+00
238,94	1,15E+00	230,14	1,10E+00
307,19	1,17E+00	299,79	1,11E+00
447,68	1,18E+00	453,25	1,13E+00
698,1	1,19E+00	737,46	1,16E+00
1007,91	1,19E+00	1367,11	1,18E+00



11

WO 01/02297

14

PCT/DE00/02138

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Tonerdehydraten durch Fällung von basischen und/oder sauren Aluminiumsalzen, dadurch gekennzeichnet, daß die Fällung aus einem wäßrigen Medium erfolgt, welches als Kristallisationskeime enthält:
- 5 (a) Tonerdehydrate und/oder Tonerden, wobei die Kristallisationskeime (a) in dem Medium einen mittleren Durchmesser von 12 bis 250 nm aufweisen, und/oder
- 10 (b) in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.%, bezogen auf die ausgefällten Tonerdehydrate und berechnet als  $Al_2O_3$ , organische Polymere / Oligomere, welche in dem Medium Latices ausbilden, wobei die Kristallisationskeime (b) in dem Medium einen mittleren Durchmesser von 12 bis 250 nm aufweisen.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kristallisationskeime einen mittleren Durchmesser von 20 bis 150 nm, vorzugsweise 50 bis 100 nm, aufweisen.
- 15 3. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Fällung Kristallisationskeime in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.%, bezogen auf die ausgefällten Tonerdehydrate und berechnet als  $Al_2O_3$ , eingesetzt werden.
- 20 4. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß
- 25 - die Kristallisationskeime in einer wäßrigen sauren Lösung vorgelegt werden und
- eine oder mehrere basische Aluminiumsalze und eine oder mehrere saure Aluminiumsalze gemeinsam hinzugefügt werden.
5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß als organische Polymere Polyacrylsäuren, Polymethacrylsäure, Polyacrylate, Polystyrole, Polyvinylacetate, Polyvinylversalate sowie deren Mischungen oder Copolymere eingesetzt werden.
- 30 6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß als basische Aluminiumsalze Alkali-, Erdalkalialuminate oder Aluminiumhydroxysalze eingesetzt werden.
- 35



11



WO 01/02297

PCT/DE00/02138

15

7. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als saure Aluminiumsalze Aluminiumsulfat, Aluminiumnitrat, Aluminiumchlorid oder Aluminiumformiat eingesetzt werden.

5 8. Boehmitische Tonerde und /oder pseudoboehmitische Tonerde mit einem Porenvolumen von 1,0 bis 1,6 ml/g und einem mittleren Porenradius von 6 bis 12 nm bei einer Kristallitgröße, ermittelt am 120-Reflex, von 3 bis 5 nm hergestellt gemäß einem Verfahren der vorherigen Ansprüche.

10

15

20



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
11. Januar 2001 (11.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/02297 A3**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C01F 7/34,  
7/14, 7/02

[DE/DE]: Berliner Strasse 21, D-25541 Brunsbüttel (DE).  
MEYER, Arnold [DE/DE]: Hohe Geest 11, D-25693 St.  
Michaelisdonn (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/02138

(74) Anwalt: SCHUPFNER, Georg, U.; Müller, Schupfner &  
Gauger, Karlstrasse 5, D-21244 Buchholz (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
5. Juli 2000 (05.07.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CA, JP, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 30 924.8 6. Juli 1999 (06.07.1999) DE

Veröffentlicht:  
— Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): RWE-DEA AKTIENGESELLSCHAFT FÜR  
MINERALOEL UND CHEMIE [DE/DE]: Überseering  
40, D-22297 Hamburg (DE).

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen  
Recherchenberichts: 29. März 2001

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GLÖCKLER, Rainer

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/02297 A3

(54) Title: METHOD OF PRODUCING ALUMINUM HYDROXIDES BY PRECIPITATING ALUMINUM SALTS IN THE  
PRESENCE OF SEED CRYSTALS

(57) Abstract: The invention relates to a method of producing aluminum hydroxides by precipitating aluminum salts in the presence  
of seed crystals of a defined size.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Tonerdehydraten durch Fällung von Alu-  
minumsalzen in Gegenwart von Kristallen bestimmter Grösse.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter Application No  
PCT/DE 00/02138

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C01F7/34 C01F7/14 C01F7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 849 223 A (ASAHI GLASS CO LTD) 24 June 1998 (1998-06-24) page 5, line 19 - line 24; claims 7,8	8
A	---	1-7
X	WO 99 03783 A (JAPAN ENERGY CORP ; NAKAMURA HIROYUKI (JP); TSUKADA TAKAYUKI (JP)) 28 January 1999 (1999-01-28) the whole document	8
A	---	1-7
A	EP 0 602 900 A (NALCO CHEMICAL CO) 22 June 1994 (1994-06-22) the whole document	1-7
A	---	1-7
	EP 0 726 877 A (RWE DEA AG) 21 August 1996 (1996-08-21) cited in the application the whole document	
	---	
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C

☒ Patent family members are listed in annex

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

19 December 2000

28/12/2000

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. +31 (0) 40 2040 000  
Fax +31 (0) 40 2040 300

Authorized officer

Palma

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 00/02138

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	US 5 800 797 A (MATSUMOTO HIROSHI ET AL) 1 September 1998 (1998-09-01) ---	
A	N.G. PAPAYANNAKOS ET AL.: "Effect of seeding during precursor preparation on the pore structure of alumina catalyst supports" MICROPOROUS MATERIALS, vol. 1, 1993, pages 413-422, XP000974464 amsterdam (NL) -----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter n lication No

PCT/DE 00/02138

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0849223 A	24-06-1998	AT 192413 T DE 69701849 D JP 10231120 A US 6048470 A JP 10236820 A	15-05-2000 08-06-2000 02-09-1998 11-04-2000 08-09-1998
WO 9903783 A	28-01-1999	CN 1236350 T EP 0950638 A	24-11-1999 20-10-1999
EP 0602900 A	22-06-1994	AT 149971 T AU 660241 B AU 5234593 A BR 9305055 A DE 69308777 D DE 69308777 T	15-03-1997 15-06-1995 23-06-1994 21-06-1994 17-04-1997 31-07-1997
EP 0726877 A	21-08-1996	DE 4337643 C AU 7690394 A DE 59409056 D US 6030599 A WO 9512547 A	03-08-1995 23-05-1995 10-02-2000 29-02-2000 11-05-1995
US 5800797 A	01-09-1998	WO 9515920 A	15-06-1995





# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Inter n...ktenzeichen

PCT/DE 00/02138

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C01F7/34 C01F7/14 C01F7/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 849 223 A (ASAHI GLASS CO LTD) 24. Juni 1998 (1998-06-24) Seite 5, Zeile 19 - Zeile 24; Ansprüche 7,8	8
A	----	1-7
X	WO 99 03783 A (JAPAN ENERGY CORP ; NAKAMURA HIROYUKI (JP); TSUKADA TAKAYUKI (JP)) 28. Januar 1999 (1999-01-28) das ganze Dokument	8
A	----	1-7
	EP 0 602 900 A (NALCO CHEMICAL CO) 22. Juni 1994 (1994-06-22) das ganze Dokument	
	----	
	---/---	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht, die öffentlich und bekannt sind, bevor das internationale Anmeldedatum oder die Prioritätsansprüche

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Die in der Tabelle angegebenen Kategorien sind in der Patentfamilie

19. Dezember 2000

18/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL-2280 HV Rijswijk  
Tel. +31 (0) 79 40 2040  
Fax +31 (0) 79 40 9316

Bevollmächtigter Beauftragter

Salmon

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 726 877 A (RWE DEA AG) 21. August 1996 (1996-08-21) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----	1-7
A	US 5 800 797 A (MATSUMOTO HIROSHI ET AL) 1. September 1998 (1998-09-01) ----	
A	N.G. PAPAYANNAKOS ET AL.: "Effect of seeding during precursor preparation on the pore structure of alumina catalyst supports" MICROPOROUS MATERIALS, Bd. 1, 1993, Seiten 413-422, XP000974464 amsterdam (NL) -----	

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Identifizierungszeichen

PCT/DE 00/02138

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0849223 A	24-06-1998	AT 192413 T	15-05-2000
		DE 69701849 D	08-06-2000
		JP 10231120 A	02-09-1998
		US 6048470 A	11-04-2000
		JP 10236820 A	08-09-1998
WO 9903783 A	28-01-1999	CN 1236350 T	24-11-1999
		EP 0950638 A	20-10-1999
EP 0602900 A	22-06-1994	AT 149971 T	15-03-1997
		AU 660241 B	15-06-1995
		AU 5234593 A	23-06-1994
		BR 9305055 A	21-06-1994
		DE 69308777 D	17-04-1997
		DE 69308777 T	31-07-1997
EP 0726877 A	21-08-1996	DE 4337643 C	03-08-1995
		AU 7690394 A	23-05-1995
		DE 59409056 D	10-02-2000
		US 6030599 A	29-02-2000
		WO 9512547 A	11-05-1995
US 5800797 A	01-09-1998	WO 9515920 A	15-06-1995

